

DERWENT-ACC-NO: 1995-224298
DERWENT-WEEK: 199643
COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Peroxide-vulcanisable fluoro:elastomer compsn. with low hardness and good chemical stability. - contains bromine- or iodine-contg. fluoro:elastomer, organic peroxide and multifunctional co-crosslinker

INVENTOR: SAITO, H; SUGENO, F

PRIORITY-DATA: 1993JP-0306574 (December 7, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 733085 A1	September 25, 1996	E	000	C08K005/00
WO 9515995 A1	June 15, 1995	E	008	C08K005/00
JP 07196878 A	August 1, 1995	N/A	004	C08L027/12

INT-CL (IPC): C08K 5/00; C08K 5/14; C08K 5/3467; C08L 27/12; C08K 5/00; C08K 5/14; C08K 5/3492; C08K 5/00; C08K 5/14; C08K 5/3492

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 9515995A
BASIC-ABSTRACT:

Vulcanisable fluoroelastomer compsn. comprises; (a) peroxide-vulcanisable bromine-contg. fluoroelastomer or iodine-contg. fluoroelastomer with (i) at least 20 wt.% fraction having a MW of no more than 50,000 and (ii) no more than 1 wt.% fraction having MW of 1,000,000 or more; (b) 0.1-5 pts. wt. organic peroxide per 100 pts. wt. (a); and (c) 0.1-5 pts. wt. polyfunctional co-crosslinker per 100 pts. wt. (a).

Pref. (a) is a binary copolymer with interpolymerised units of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, or a ternary copolymer with interpolymerised units of vinylidene fluoride, hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene. (b) and (c) are present in an amt of 0.3-3 pts. wt.

USE - Fluoroelastomers are used for O-rings, gaskets, oil seals, diaphragms, hoses, rolls and sheets for industrial applications, such as automobiles, ships, aircraft, hydraulic devices, the chemical industry and pollution related fields. The elastomers can also be used for office equipment, medical uses and in food related applications.

ADVANTAGE - The compsn. produces articles with low hardness and good chemical resistance, without impairing the heat resistance, oil resistance, acid resistance and chemical resistance.

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC	Draw Desc	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	------	-----------	-------

Generate Collection

PUB-NO: JP407196878A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07196878 A

TITLE: PEROXIDE-CROSSLINKABLE LOW-HARDNESS FLUOROELASTOMER VULCANIZED COMPOSITION

PUBN-DATE: August 1, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUGANO, FUMIO

N/A

SAITO, HIROSHI

N/A

INT-CL (IPC): C08L 27/12; C08K 5/14; C08K 5/3467

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a peroxide-crosslinkable fluoroelastomer vulcanized composition which can attain a low hardness of 50

CONSTITUTION: There is provided a fluoroelastomer vulcanized composition containing (a) 100 pts.wt. peroxide-vulcanizable fluoroelastomer containing bromine and/or iodine, containing 20 wt.% or above component having a molecular weight of 50,000 or below and 1 wt.% or below component having a molecular weight of 1,000,000 or above, (b) 0.1-5 pts.wt. organic peroxide, and (c) 0.1-5 pts.wt. polyfunctional co-crosslinking agent.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWIC	Draw. Desc	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	------	------------	-------

5. Document ID: JP 09183879 A

L5: Entry 5 of 8

File: DWPI

Jul 15, 1997

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196878

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L	27/12	K F Y		
C 0 8 K	5/14			
	5/3467	K J K		

審査請求 未請求 請求項の数 1

O L

(全4頁)

(21)出願番号 特願平5-306574

(22)出願日 平成5年(1993)12月7日

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72)発明者 菅野 文夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 斉藤 廣

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】 パーオキサイド架橋可能な低硬度フッ素ゴム加硫組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 臭素及び／又はヨウ素を含有し、分子量5万以下の成分を20%以上含有し、かつ分子量100万以上の成分が1%以下のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー100重量部、(b)有機過酸化物0.1~5重量部、(c)多官能性共架橋剤0.1~5重量部含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物。

【効果】 この含フッ素エラストマー加硫組成物は、従来のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー加硫組成物と同様の優れた耐熱性、耐油性、耐酸性、耐薬品性を維持しつつ、硬度50°以下の低硬度を達成する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 臭素及び／又はヨウ素を含有し、分子量5万以下の成分を20%以上含有し、かつ分子量100万以下の成分が1%以下のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー100重量部、(b) 有機過酸化化物0.1～5重量部、(c) 多官能性共架橋剤0.1～5重量部含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素エラストマーの新規な加硫組成物に関する。更に詳しくは、耐薬品性に優れたパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーを用いて低硬度を達成した含フッ素エラストマー加硫組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】含フッ素エラストマー加硫物は、優れた耐熱性、耐油性などを有していることから、各種の工業分野、例えば自動車、船舶、航空機、油圧機器、化学工業、一般機械工業、公害関連部門などにおいて、O-リング、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、ホース、ロール、シート材などに用いられている。

【0003】このうちパーオキサイド加硫物は、とくに耐酸、耐薬品性に優れており、OA関連、医薬品部門、医療部門、食品関連などにも用いられている。しかしながらガラス容器のシールやプラスチック容器のシールなどで弱い締付力でシール性を要求され、なおかつ耐酸性や耐薬品性を要求される用途にはパーオキサイド加硫含フッ素エラストマーの低硬度品が望ましいが、硬度50°（スプリング式硬度JIS-A型）以下でしかも実用性能を満足するものは未だない。

【0004】これまでにパーオキサイド加硫含フッ素エラストマーの低硬度化の検討がおこなわれている。例えば公開昭62-277456号公報の方法は、固体状フッ素ゴムに液体状フッ素ゴムをその比100:10～100:100で配合してパーオキサイド加硫を行い、硬度53～57の成形品を得ている。しかし、この方法では、多量の液体状フッ素ゴムを添加するため混練作業性が悪く、なおかつ硬度50°以下の成形品は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、混練作業性の悪化を招かず従来パーオキサイド加硫含フッ素エラストマーの特徴である耐熱性、耐油性、耐酸性、耐薬品性などを損なわずに硬度50°以下の成形品を得ることのできるパーオキサイド加硫含フッ素エラストマー加硫組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、分子量5万以下の成分（以下M₁₀₀と称す）

を20%以上含有し、分子量100万以下の成分（以下M₁₀₀と称す）が1%以下のパーオキサイド加硫可能な固体状含フッ素エラストマーを用い、特定量の有機過酸化化物、特定量の多官能性共架橋剤を配合した組成物が前記目的に適合することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(a) 臭素及び／又はヨウ素を含有し、M₁₀₀を20%以上含有し、かつM₁₀₀が1%以下のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー100重量部、(b) 有機過酸化化物0.1～5重量部、(c) 多官能性共架橋剤0.1～5重量部含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物、である。

【0008】本発明において、(a) 成分としては、フッ化ビニリデン（VDF）単位／六フッ化プロピレン（HFP）単位からなる二元共重合体、もしくはVDF単位／HFP単位／四フッ化エチレン（TFE）単位からなる三元共重合体で、いずれもポリマー鎖中もしくはポリマー末端に臭素及び／又はヨウ素を含有するものである。これらの製造法については、例えば特願昭59-7513に記載されている。

【0009】本発明の(b)成分としては、*t*-ブチルクロミルパーオキサイド、ジクロミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3など加硫温度でパーオキサイドラジカルを発生するものであればよい。本発明の(c)成分としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタクリリルイソシアヌレートなどが挙げられる。

【0010】本発明の(a)成分100重量部当り、(b)成分の配合割合は0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部、(c)成分の配合割合は0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部である。(b)成分がこの範囲にあるのは、0.1重量部未満では必要な架橋密度を確保できず、5重量部以上では硬度50°以下を達成出来ないためである。また、(c)成分がこの範囲にあるのは、0.1重量部未満では必要な架橋密度を確保できず、5重量部以上では硬度50°以下を達成するのが困難なためである。

【0011】(a)成分の分子量分布が前記範囲にあるのは、M₁₀₀が20%未満では硬度50°以下を達成できず、M₁₀₀が1%以上では硬度50°以下を達成できないためである。本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物においては、必要に応じ、他の成分、例えばカーボンブラック、オースチンブラック、グラファイト、シリカ、クレイ、ケイソウ土、タルク、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、脂肪酸カルシウム、脂肪酸アミド、低分子量ポリエチレン、シリコーンオイル、シリコーングリース、金属石鹸、ステアリン酸、脂

肪アミン、酸化チタン、ベンガラなどの充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤等を配合することができるし、受酸剤として、例えば酸化鉛、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウムなどを配合してもよい。また、本発明の主旨を逸脱しない範囲であれば、従来公知の加硫剤や加硫促進剤を1種又は2種配合してもよい。

【0012】このようにして得られた含フッ素エラストマー加硫組成物の加硫方法としては、例えば開放型ミキシングロール又は密閉式練りロール（バンバリーミキサー、加圧式ニーダー等）で混練後、型に入れ加圧して一次加硫し、次いで二次加硫する方法が挙げられる。一次加硫の条件として温度120～200℃、時間1～180分、圧力20～150kg/cm²の範囲が、二次加硫の条件として、温度120～250℃、時間0～48Hrの範囲が採用される。また、他の加硫手段として、射出または押出しなどの予備成形をした後に加硫する方法、あるいはケトン類、エーテル類などの1種または2種以上を媒体とする溶液もしくは分散液を調整し、これで紙、繊維、フィルム、シート、板、チューブ、パイプ、タンク、大型容器その他の成形品の表面上を被覆し加硫する方法などを用いることもできる。

【0013】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、含フッ素エラストマーの分子量分布及び加硫組成物の物性等は次に示す方法によりもとめた。

(1) 分子量分布 液体クロマトグラフ：LC-3A型（島津製作所（株）製）、カラム：KF-80M（2本）+KF-800P（プレカラム）（昭和電工（株）製）、検出器：ERC-7510S（エマル光学（株）製）、インテグレーター：7000A（システムインストルメンツ社製）、展開溶媒：テトラヒドロフラン、分子量検量線用標準ポリマー：単分散ポリスチレン各種（東洋曹達（株）製）等を用い、濃度：0.1重量%、温度35℃で測定した。

【0014】(2) 加硫物の硬さは[JIS-A]、100%引張応力、引張強さ、伸び、圧縮永久ひずみはJIS K6301に準じて測定した。

【0015】

【実施例1】M_nが34%、M₁₀₀が0%の旭化成工業株式会社製「FR-6150」（VDF64.4モル%、HFP18.2モル%、TFE17.4モル%、F含量68.0重量%、I含量5200ppm）100重量

部を開放型ミキシングロールに巻き付け、カーボンブラック（Cancarb社製「サーマックスN-990」）3重量部、酸化鉛（日本化学工業株式会社製「リサーチ1号黄口」）1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン（日本油脂株式会社製「パーヘキサ2,5B」）0.5重量部、トリアリルイソシアヌレート（日本化成株式会社製「TAIC」）1重量部を練り込んだ後、そのまま1夜放置して熟成させた。

10 【0016】その後、再練りを行ってから金型に入れ、温度160℃でプレス加硫を15分間行いシート並びに温度160℃でプレス加硫を20分間行いJIS円柱に成形した。次いで金型から取り出し、温度180℃の空気循環式オーブンで4時間加熱して二次加硫を完結させ各種試験をおこなった。その結果を表1に示す。

【0017】

【実施例2】「パーヘキサ2,5B」0.5重量部を1重量部に、[TAIC]1重量部を2重量部にする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し各種試験を行った。結果を表1に示す。

【0018】

20 【実施例3】「パーヘキサ2,5B」0.5重量部を1.5重量部に、[TAIC]1重量部を3重量部にする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し各種試験を行った。その結果を表1に示す。

【0019】

【比較例1】「FR-6150」をM_nが13%、M₁₀₀が0%の旭化成工業株式会社製「FR-6350」（VDF64.4モル%、HFP18.2モル%、TFE17.4モル%、F含量68.0%、I含量3000ppm）にする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し各種試験を行った。

【0020】その結果を表1に示す。

【0021】

【比較例2】「FR-6150」をM_nが21%、M₁₀₀が1.5%のダイキン工業株式会社製「G-902」（VDF54.7モル%、HFP23.6モル%、TFE21.7モル%、F含量69.7%、I含量2200ppm）にする以外は実施例1と同様にして加硫成形物を調整し各種試験を行った。

【0022】その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
配合 実施例 1 のポリマー 比較例 1 のポリマー 比較例 2 のポリマー サーマックス N-990 リサーシ 1 号黄口 TAIC パーヘキサ 2, 5 B	100 3 1 1 0.5	100 3 1 2 1	100 3 1 3 1.5	100 3 1 1 0.5	100 3 1 1 0.5
●加硫特性 適正加硫時間 160℃ 分	10.8	11.0	11.5	12.5	11.8
●加硫条件 一次加硫 二次加硫	160℃, 15分 (JIS円柱は160℃, 20分) 180℃, 4時間				
●成形品物性 23℃ 硬さ [JIS-A] pts 100%引張応力 kgf/cm ² 引張強さ kgf/cm ² 伸び %	47 9 138 600	48 10 142 550	49 11 145 500	52 10 130 570	53 12 135 590
●圧縮永久ひずみ 25%圧縮 150℃×70Hr	28	23	20	33	30

【0024】

【発明の効果】本発明の含フッ素エラストマー加硫組成物 20
物は、従来のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー加硫組成物と同様の優れた耐熱性、耐油性、耐酸

性、耐薬品性を維持しつつ、硬度 50° 以下の低硬度を達成している。0A部門、食品部門、医薬品部門、医療機器部門等の需要に応えることが出来る。

BEST AVAILABLE COPY